

Санкт-Петербургский государственный университет

Фундаментальная математика и механика

Механика деформируемого твердого тела

Глазова Диана Игоревна

Влияние размера зерна на функционально-механические свойства
сплава TiNi с памятью формы

Дипломная работа

Научный руководитель:

Доцент кафедры Физической Механики,

д.ф.-м.н. Реснина Н.Н.

Рецензент:

Старший научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

к.ф.-м.н. Дамаскинская Е.Е.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Functional mathematics and mechanics

Mechanics of a deforming solid body

Diana Glazova



Influence of grain size on functional and mechanical properties of TiNi
shape memory alloy

Graduation Thesis

Scientific supervisor:

Associate professor of Physical Mechanics Department,
Doctor of Physics and Mathematics Natalia Resnina

Reviewer:

Senior Researcher of Ioffe Institute,
Candidate of Physics and Mathematics
Ekaterina Damaskinskaya

Saint Petersburg

2016

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Обзор литературы..... | 7 |
| 1.1 Мартенситные превращения в сплавах на основе TiNi | 7 |
| 1.2 Функциональные свойства сплавов на основе TiNi | 11 |
| 1.2.1 Механизмы деформирования сплавов с памятью формы | 11 |
| 1.2.2 Эффекты памяти формы..... | 14 |
| 1.3 Влияние размера зерна на мартенситные превращения и функциональные свойства сплавов на основе TiNi..... | 16 |
| 1.3.1 Способы формирования нанокристаллической структуры в сплавах с памятью формы | 16 |
| 1.3.2 Влияние размера зерна на мартенситные превращения и эффекты памяти формы в сплавах на основе TiNi | 18 |
| Глава 2. Цели и методики исследования | 21 |
| 2.1 Цели исследования..... | 21 |
| 2.2 Объекты и методики исследования..... | 22 |
| Глава 3. Результаты экспериментальных исследований..... | 25 |
| 3.1 Структура сплава TiNi после сдвига под давлением и последующей термообработки | 25 |
| 3.2 Мартенситные превращения в сплаве TiNi, подвергнутом сдвигу под давлением и термообработке | 28 |
| 3.3 Влияние размера зерна на функционально-механические свойства сплава TiNi, аморфизованного сдвигом под давлением | 31 |
| 3.3.1 Функциональные свойства наноструктурированного сплава TiNi после деформирования при температуре -196 °С | 31 |
| 3.3.2 Функциональные свойства наноструктурированного сплава TiNi после деформирования при температуре 25 °С | 35 |
| 3.3.3 Влияние температуры деформирования на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в наноструктурированном сплаве TiNi | 37 |

| | |
|--|----|
| 3.3.4 Влияние размера зерна на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в наноструктурированном сплаве TiNi..... | 40 |
| Заключение | 43 |
| Список использованной литературы..... | 45 |

Введение

Сплавы с эффектом памяти формы широко известны благодаря своим уникальным способностям восстанавливать значительные неупругие деформации при разгрузке или нагревании, обратимо многократно менять деформацию при охлаждении и нагревании, генерировать высокие реактивные напряжения [1-4]. Основой таких необычных функциональных свойств являются термоупругие мартенситные превращения, которые реализуются в сплавах с памятью формы при изменении температуры или напряжения [1-4]. Направленно изменяя параметры фазовых переходов, можно управлять функциональными свойствами сплавов с памятью формы [1-5].

К настоящему времени хорошо изучены способы управления параметрами мартенситных переходов за счет изменения химического состава сплава и его термомеханической обработки [1-5]. Однако в последнее десятилетие было показано, что в качестве дополнительного параметра, оказывающего влияние на характеристики мартенситных переходов и функциональные свойства, может выступать размер зерен, в том случае, если он оказывается в нанометровом диапазоне [7-15].

Для формирования нанокристаллической структуры в сплавах с памятью формы, в частности в сплаве TiNi, используют, в основном, сочетание аморфизации за счет интенсивной пластической деформации с последующей изотермической выдержкой при температурах близких или превышающих температуру кристаллизации [7-15,18-20]. При такой термообработке в сплаве образуются преимущественно равноосные зерна, размер которых зависит от температуры и длительности выдержки. Вместе с тем, возможно создание бимодальной структуры, которая будет сохранять различия в зернах, сформировавшихся при кристаллизации из аморфной фазы или из кристаллических осколков, сохранившихся в сплаве в процессе аморфизации. Известно, что температуры мартенситных переходов зависят от размера зерна, поэтому в бимодальной структуре зерна различного

размера будут испытывать различные мартенситные превращения при различных температурах. Следовательно, механические и функциональные свойства нанокристаллических сплавов на основе TiNi, содержащих зерна различного размера, будут отличаться от таких же свойств, проявляемых нанокристаллическими сплавами с однородным распределением зерен. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению мартенситных превращений и функциональных свойств в нанокристаллическом сплаве TiNi, такие исследования не были проведены в сплавах с бимодальной структурой. В связи со сказанным, целью данной работы явилось изучение структуры, мартенситных превращений и функциональных свойств нанокристаллического сплава TiNi с бимодальным распределением кристаллических зерен по размерам.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Мартенситные превращения в сплавах на основе TiNi

Мартенситное превращение – это бездиффузионный переход из одной кристаллической фазы в другую. Данный переход осуществляется за счет кооперативного смещения атомов на расстояния, меньшие межатомных, и характеризуется макроскопической деформацией формы. В процессе превращения между аустенитной и мартенситной фазами образуется плоская граница, называемая плоскостью габитуса. При этом имеется строгая кристаллографическая связь между плоскостями и направлениями высокотемпературной фазы (аустенитом) и низкотемпературной (мартенситом) [1-4]. Переход из аустенита в мартенсит называется прямым мартенситным превращением, а переход из мартенсита в аустенит – обратным мартенситным превращением [1-3].

Мартенситные превращения характерны для многих металлов и сплавов, и в общем случае их можно разделить на два типа: взрывные (нетермоупругие), протекающие, например, в сталях, и термоупругие, протекающие в сплавах с эффектом памяти формы, в том числе и в сплавах на основе никелида титана. При термоупругом мартенситном превращении при охлаждении кристаллы мартенсита зарождаются в исходной аустенитной матрице и растут при дальнейшем понижении температуры. При увеличении температуры происходит обратный процесс: кристаллы мартенсита уменьшаются и исчезают. Иными словами, устанавливается термоупругое равновесие между кристаллом мартенсита и исходной матрицей, что играет основную роль в проявлении эффекта памяти формы [1-4].

С термодинамической точки зрения аустенитная и мартенситная фазы характеризуются разными свободными энергиями Гиббса (Рис. 1). При этом существует температура термодинамического равновесия T_0 , при которой энергии Гиббса обеих фаз равны. При температуре ниже T_0 мартенситная фаза оказывается энергетически более выгодной, чем аустенитная фаза,

поскольку энергия Гиббса для этой фазы меньше. При температурах больших T_0 выгоднее оказывается аустенитная фаза, так как ее энергия Гиббса ниже.

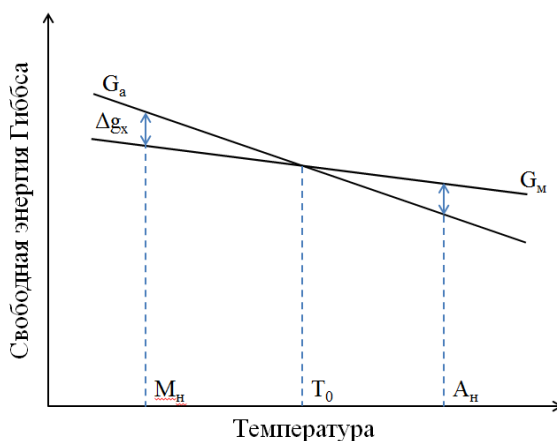


Рис. 1 Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для аустенитной (G_a) и мартенситной (G_m) фаз [1].

Для того чтобы при охлаждении реализовался прямой переход необходимо, чтобы изменение химической свободной энергии (свободной энергии Гиббса) Δg_x , зависящей от температуры и химического состава, стало больше изменения нехимической свободной энергии Δg_{nx} , зависящей от деформации, энергии поверхности раздела и других факторов. То есть должно выполняться неравенство $|\Delta g_x| \geq \Delta g_{nx}$ [1-4], а для этого необходимо переохладить материал до температуры M_n , находящейся ниже температуры термодинамического равновесия T_0 . Для того, чтобы в сплаве произошел обратный переход, необходимо нагреть сплав до температуры A_n , расположенной выше T_0 . Таким образом, прямое и обратное мартенситные превращения реализуются при различных температурах, что говорит о наличии температурного гистерезиса [1-4]. При этом с изменением доли мартенсита меняется и нехимическая свободная энергия, из-за чего превращения происходят не при постоянной температуре, а в интервале температур [1-4].

Характерная зависимость доли мартенситной фазы от температуры представлена на Рис. 2. При температуре M_n начинается прямой мартенситный переход. Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению объемной доли мартенсита. При достижении температуры M_k

весь материал переходит в мартенситную фазу и последующее охлаждение структуру сплава не меняет. При нагревании обратное превращение

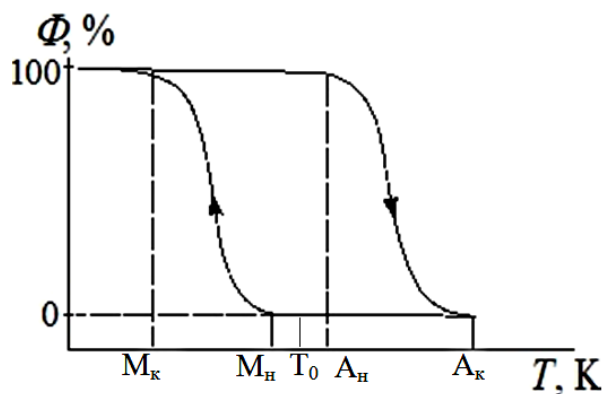


Рис. 2 Зависимость объемной доли мартенсита от температуры.

начинается после достижения температуры A_N . С дальнейшим повышением температуры доля мартенсита уменьшается до тех пор, пока образец полностью не переходит в аустенит при температуре A_K . Температуры M_N и M_K называются температурами

начала и окончания прямого мартенситного превращения, а температуры A_N и A_K — температурами начала и окончания обратного перехода соответственно [1-3]. Эти температуры, а также гистерезис превращения, вычисляемый как $H=A_K-M_N$, являются параметрами мартенситных превращений, они зависят от химического состава материала, а также от его термической и механической обработок [1-4]. Так, например, в сплаве TiNi изменение состава сплава всего на 1% приводит к изменению температур переходов на 100 °C и больше [5].

Температуры мартенситных превращений зависят от напряжений, и эта зависимость описывается соотношением типа Клаузиуса-Клапейрона:

$dT = \frac{d\sigma \cdot \varepsilon_t}{\Delta S}$, где σ — напряжение, T — температура перехода, ΔS — скачок энтропии, а ε_t — деформация перехода [4]. Видно, что температура перехода линейно возрастает с ростом напряжений.

В сплавах на основе TiNi аустенитная фаза — это кубическая B2 фаза, упорядоченная по типу CsCl, в то время как в мартенситном состоянии сплав может находиться в нескольких фазах: моноклинной B19' фазе, ромбоэдрической R фазе или орторомбической B19 фазе [3-5]. В зависимости от химического состава и термомеханической обработки в сплаве могут реализовываться различные последовательности превращений. Возможные

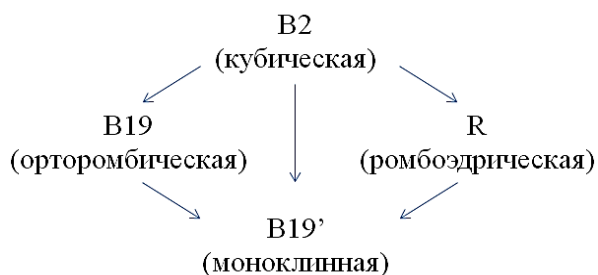


Рис. 3 Возможные последовательности мартенситных переходов в сплавах на основе TiNi [5].

переходы представлены на Рис. 3 [3-5]. В крупнозернистом бинарном, эквиатомном сплаве TiNi обычно протекает переход $B2 \leftrightarrow B19'$, который характеризуется большим гистерезисом (30-50 °C) и большой сдвиговой деформацией (10-11%) [3-5].

За счет наличия вторичных фаз в сплавах с избытком никеля или за счет высокой плотности дефектов в эквиатомном сплаве TiNi можно реализовать $B2 \rightarrow R$ переход, который характеризуется очень узким гистерезисом (2-5 °C) и малой сдвиговой деформацией (около 1,5%) [3-5]. Также перехода в R фазу можно добиться добавлением в сплав TiNi третьего элемента [3-5].

Фаза B19 в бинарных сплавах не наблюдается, но ее появление можно инициировать добавлением третьего элемента. Например, превращение $B2 \rightarrow B19$ наблюдается в сплавах $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$, если x больше 5 ат. %. В сплавах с добавлением меди для данного превращения величина гистерезиса зависит от состава сплава и может варьироваться от 4 до 20 °C. Величина максимальной деформации составляет около 5% и тоже зависит от состава. Также, превращение $B2 \rightarrow B19$ можно наблюдать в сплавах системы Ti-Ni-Pd [3-5].

Фазы R и B19 оказываются метастабильными и, в большинстве сплавов, при дальнейшем охлаждении переходят в фазу B19'. В этом случае сплав претерпевает двухстадийное превращение $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ или $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$. Тем не менее, меняя состав и обработку сплава можно добиться температурного разделения стадий этих переходов и, при необходимости, получить сплавы, претерпевающие в определенном интервале температур $B2 \leftrightarrow R$ или $B2 \leftrightarrow B19$ переходы. При нагреве переход также может идти сразу из фазы B19' в фазу B2, даже если прямой переход был двухстадийным [3-5].

1.2 Функциональные свойства сплавов на основе TiNi

1.2.1 Механизмы деформирования сплавов с памятью формы

В обычных металлах и сплавах деформация делится на два вида: упругую деформацию и пластическую. Упругая деформация появляется под действием нагрузки за счет взаимного смещения атомов на расстояния, значительно меньшие межатомных. При снятии нагрузки упругая деформация полностью исчезает, чем отличается от пластической деформации, которая остается в материале и после удаления внешних сил [2].

Механизмов реализации пластической деформации несколько. В крупнозернистых металлах и сплавах основным механизмом пластической деформации является скольжение дислокаций. В нанокристаллических материалах размер зерна препятствует движению дислокаций, и пластическая деформация в них накапливается за счет зернограничного проскальзывания [6]. Кроме этого существует еще один механизм пластической деформации: механическое двойникование.

В процессе механического двойникования происходит сдвиг и одна часть кристалла оказывается в зеркально-симметричном положении относительно другой (Рис. 4). При этом образуется плоскость симметрии, которую называют плоскостью двойникования. Деформация, которую материал может накопить за счет этого механизма, ограничена, тогда как деформация скольжением или зернограничным проскальзыванием может накапливаться вплоть до разрушения материала. Также, механическое двойникование приводит к изменению ориентации кристалла, чего не происходит при других способах деформирования [2-4].

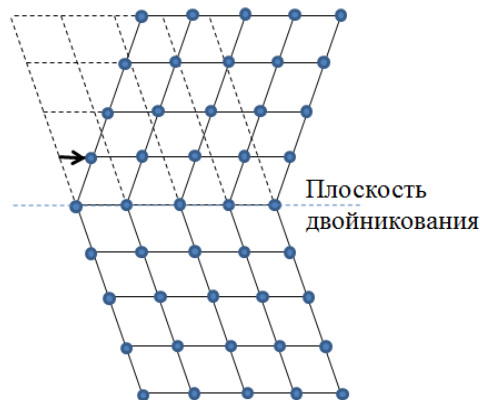


Рис. 4 Схема реализации механического двойникования [2].

В большинстве сплавов механическое двойникование является дополнительным механизмом деформирования. Оно обычно наблюдается

при низких температурах, когда деформация скольжением затруднена в связи с низкой подвижностью атомов. В то же время, в материалах с памятью формы в мартенситном состоянии двойникование – это основной механизм деформирования. Он также называется механизмом переориентации мартенсита [2-4]. Характерная диаграмма деформирования мартенситной фазы представлена на Рис. 5.

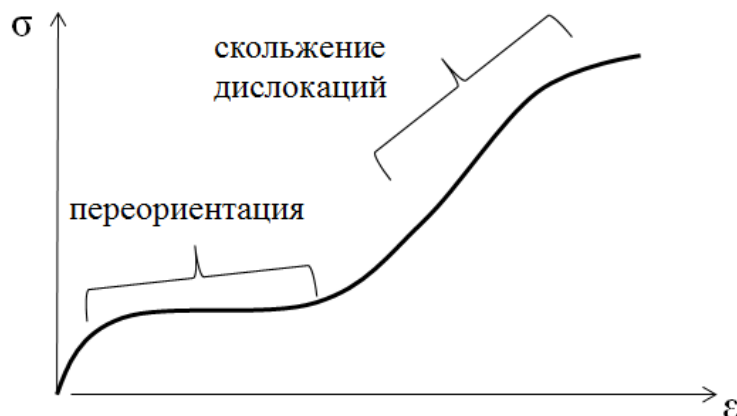


Рис. 5 Диаграмма деформирования сплава с памятью формы при температуре $T < M_k$ (в мартенситной фазе).

В аустенитном состоянии основным механизмом деформирования сплавов с эффектом памяти формы является скольжение, как и в обычных материалах. Вместе с тем, при определенных условиях проявляется еще один механизм – деформирование за счет реализации прямого мартенситного перехода. Как уже было сказано в п. 1.1, напряжения, прикладываемые к материалу, повышают температуры мартенситных превращений. В процессе деформирования материала в аустенитном состоянии температура M_n может стать равной температуре деформирования. В таком случае, инициируется прямой мартенситный переход, и в аустенитной фазе начнут расти кристаллы мартенсита, в которых сдвиг сонаправлен с нагрузкой. Это приводит к тому, что в сплаве накапливается деформация, величина которой ограничена деформационным ресурсом превращения. Как только температура M_k станет равной температуре деформирования, прямой переход закончится, и сплав продолжит деформироваться за счет упругой и пластической деформации мартенситной фазы. При разгрузке наведенный мартенсит может остаться в материале, а может перейти обратно в аустенит. В первом случае

накопленная деформация останется в материале и может быть восстановлена только за счет последующего нагрева через температурный интервал обратного перехода, а во втором вернется, частично или полностью, в зависимости от величины дислокационного предела текучести и температуры деформирования.

1.2.2 Эффекты памяти формы

Нагружая материал при разных температурах, а также охлаждая и нагревая его через интервалы температур прямого и обратного мартенситных переходов, можно добиться реализации различных уникальных свойств сплавов с эффектом памяти формы [2-4]. К этим свойствам – эффектам памяти формы – относят следующие:

- Эффект памяти формы – способность материала возвращать большие предварительно заданные деформации при нагреве через температурный интервал обратного превращения;
- Эффект обратимой памяти формы – способность самопроизвольно обратимо изменять деформацию при охлаждении и нагревании через температурный интервал мартенситных переходов;
- Эффект пластичности превращения – способность накапливать деформации при охлаждении сплава через температурный интервал прямого мартенситного перехода под нагрузкой;
- Эффект псевдоупругости – способность восстанавливать значительные неупругие деформации при разгрузке;
- Эффект генерации реактивных напряжений – способность развивать реактивные напряжения в условиях стесненной деформации при нагревании предварительно деформированного образца через температурный интервал обратного мартенситного перехода.

Данная работа посвящена изучению первых двух свойств: эффекта памяти формы и эффекта обратимой памяти формы. Дадим более подробное описание этим двум эффектам.

Чтобы реализовать эффект памяти формы, надо нагрузить сплав при низкой температуре в мартенситном состоянии, затем разгрузить его и нагреть выше температуры окончания обратного мартенситного перехода. Если после этого материал охладить ниже температуры конца прямого перехода, можно реализовать эффект обратимой памяти формы [2-4]. На Рис. 6 представлена схема реализации этих двух эффектов. Деформация,

вернувшаяся при нагреве ($\epsilon^{\text{ПФ}}$), называется величиной эффекта памяти формы, а деформация, накопленная при охлаждении ($\epsilon^{\text{ОПФ}}$), – величиной эффекта обратимой памяти формы [2-3].

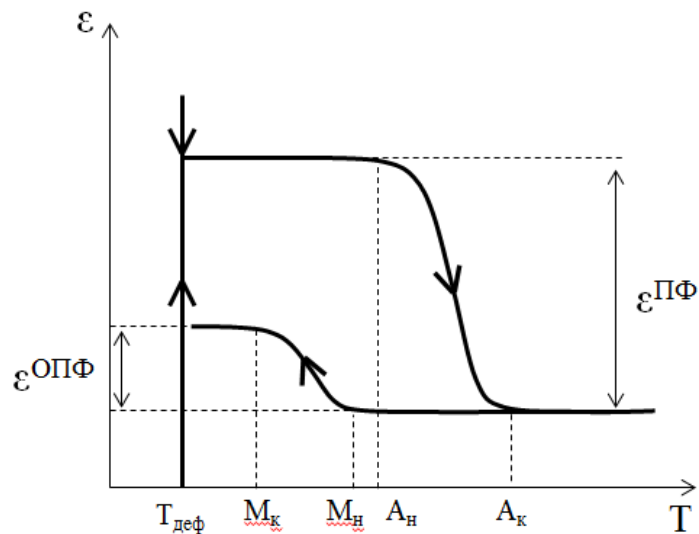


Рис. 6 Схема реализации эффекта памяти формы и эффекта обратимой памяти формы.

Эффекты памяти формы и обратимой памяти формы зависят от параметров мартенситных превращений, реализующихся в материале. Температуры и температурные интервалы мартенситных переходов определяют температуры проявления эффектов, а последовательность мартенситных переходов – величину этих эффектов. Изменяя химический состав сплава, его структуру или подвергая его термообработке, можно контролировать параметры мартенситных переходов, а, следовательно, и эффекты памяти формы. Кроме этого, в последнее время был установлен еще один способ управления характеристиками мартенситных переходов – изменение размера зерна [7-15].

1.3 Влияние размера зерна на мартенситные превращения и функциональные свойства сплавов на основе TiNi

1.3.1 Способы формирования нанокристаллической структуры в сплавах с памятью формы

Существует несколько способов, позволяющих изменить размер зерна в сплавах, в том числе и в сплавах с эффектом памяти формы. Один из них – спиннингование, закалка из расплава и последующая термообработка. Структура и физико-механические свойства материалов, полученных данным способом, подробно рассмотрены в [6]. В частности, с помощью закалки из расплава можно получить аморфные ленты, а последующим отжигом сформировать в них аморфно-кристаллическую или полностью кристаллическую структуру. Однако это возможно, только если сплав состоит из трех и более компонент.

Другим способом изменения размера зерна в сплавах, в том числе и двухкомпонентных, является метод интенсивной пластической деформации, к которому относятся метод равноканального углового прессования, метод многократной прокатки, abc-прессование, метод сдвига под высоким давлением и др. [7-9]. Эти методы позволяют уменьшить размер зерна, или аморфизовать сплав частично или полностью. Сочетая интенсивную пластическую деформацию с последующей термической обработкой, можно получать сплавы с различной структурой: аморфно-кристаллические и нанокристаллические [7-11].

Сдвиг под давлением является одним из наиболее перспективных методов интенсивной пластической деформации, так как он позволяет полностью аморфизовать сплавы, в том числе и сплавы на основе никелида титана [9-10]. Действие этого метода заключается в следующем: образец помещают между двумя наковальнями Бриджмена и прикладывают давление (P) в несколько гигапаскалей, затем подвергают деформации сдвигом путем вращения одной из наковален (Рис. 7). При таком режиме силового воздействия образец деформируется благодаря силам поверхностного трения,

а приложенное давление создает в образце область квазигидростатического сжатия, что препятствует разрушению образца [16].

Несмотря на то, что напряжения и деформации, создаваемые в процессе сдвига, распределяются по образцу неравномерно и в теории стремятся к нулю в центре образца, метод позволяет получить довольно однородную структуру [16]. Так, в [10] показано, что методом сдвига под давлением можно получить аморфную структуру как на периферии образца, так и в его центре. Однако аморфная структура, получаемая в результате применения этого метода, содержит нанокристаллические кластеры, размер и количество которых уменьшаются по мере удаления от центра образца [10].

Особенностью получаемой аморфной структуры является низкая температура кристаллизации, что существенно понижает скорость роста кристаллов и тем самым позволяет сформировать в материале нанокристаллическую структуру. Подобного не удастся достичь в аморфных лентах, поскольку у них температура кристаллизации выше, а значит, выше и скорость роста кристаллов [17].



Рис. 7 Схема реализации сдвига под давлением [16].

1.3.2 Влияние размера зерна на мартенситные превращения и эффекты памяти формы в сплавах на основе TiNi

В крупнозернистых сплавах с эффектом памяти формы размер зерна не влияет на параметры мартенситных превращений. Влияние размера зерна становится существенным только в нанокристаллических и аморфно-кристаллических сплавах, в которых характерный размер зерна составляет десятки и сотни нанометров. Влиянию размера зерна на мартенситные превращения в бинарных сплавах TiNi различного химического состава посвящено большое количество работ [10-15].

В работах [10-13] обнаружено, что уменьшение размера зерна приводит к понижению температур мартенситных превращений, а в зернах меньше некоторого критического размера мартенсит не образуется ни при какой степени охлаждения [10-11]. Значение критического размера зависит от мартенситной фазы и от того, где расположено зерно: в аморфной матрице или в окружении других зерен. Так, в зернах, внедренных в аморфную матрицу, R фаза образуется только в зернах размером более 30 нм, а B19' фаза – только в зернах размером более 100 нм, тогда как значения критических размеров зерен для образования этих же фаз в полностью кристаллическом сплаве того же состава равны 15 и 50 нм соответственно [10-13].

Установлено, что в зернах, размером близких к критическому, наблюдается одна система двойникования, при этом толщина двойников составляет 2-10 нм [10,13]. В зернах с размером более 100 нм возникают две системы двойникования, тогда как ширина двойников остается такой же малой [13]. В то же время для крупных зерен (больше 200 нм) характерно наличие нескольких систем двойникования, и ширина двойников в них варьируется от 10 до 100 нм [13].

Показано, что в зернах размером меньше 150 нм прямое мартенситное превращение из кубической B2 фазы в моноклинную B19' фазу происходит через образование ромбоэдрической R фазы [10-13]. Таким образом, к

способам формирования $B2 \rightarrow R$ перехода, перечисленным в п. 1.1, добавляется еще один – уменьшение размера зерна.

В работах [12] и [13] была предпринята попытка теоретически объяснить влияние размера зерна на параметры мартенситных переходов. В работе [12] было рассмотрено изменение свободной энергии при переходе из $B2$ фазы в $B19'$ фазу с учетом поверхностной энергии границ различного типа, существующих в зерне, и построена зависимость нехимической свободной энергии от размера зерна (Рис. 8). Модель зерна была выбрана с учетом особенностей структуры зерен, близких по размеру к критическому (Рис. 9). На рисунке 8 видно, что уменьшение размера зерна меньше 50 нм приводит к резкому возрастанию нехимической свободной энергии. Этим и обуславливается то, что фаза $B19'$ в зернах меньше 50 нм не образуется, поскольку эта энергия превосходит выигрыш в химической свободной энергии, который может быть достигнут только за счет понижения температуры образца.

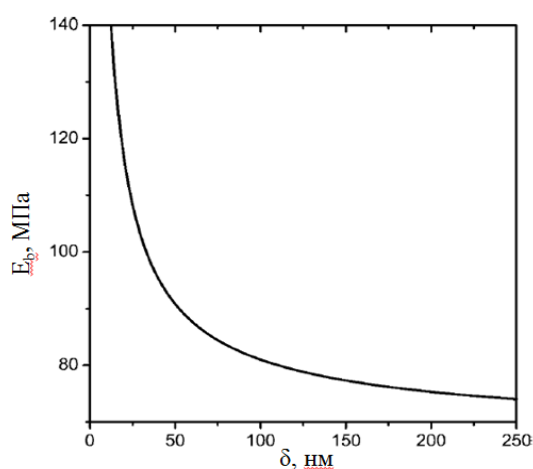


Рис. 8 Зависимость нехимической свободной энергии (E_b) от размера зерна (δ) [12-13].

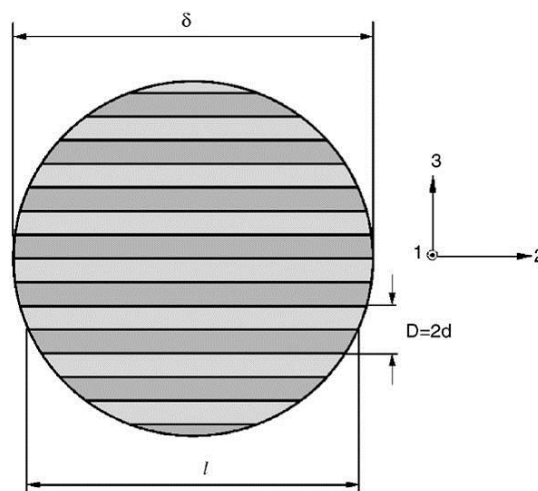


Рис. 9 Модель зерна со сдвойникованной структурой [12].

В работе [13] было вычислено, что энергетический барьер для R фазы на два порядка меньше, чем для $B19'$ фазы, что обуславливает меньшие значения критических зерен, в которых образуется R фаза. В работе [15] наблюдали формирование $B19'$ фазы в зернах размером около 20 нм при растяжении. Эта величина значительно ниже указанного ранее критического

значения размера зерна – 50 нм, которое необходимо для появления В19' фазы. Авторы [15] заключили, что высокие напряжения, прикладываемые к образцу, дополнительно увеличивают движущую силу, необходимую для реализации В2→В19' перехода, что позволяет преодолеть энергетический барьер и зародиться кристаллам В19' фазы. Таким образом, зерна, размером меньше критических, могут испытывать мартенситный переход, инициированный напряжением. Это означает, что нанокристаллические и аморфно-кристаллические материалы могут демонстрировать эффекты памяти формы в присутствии напряжения, даже если размер зерен в них меньше критических.

В работах [18-20] исследовали влияние размера зерна на эффекты памяти формы в образцах сплава TiNi, подвергнутых интенсивной пластической деформации и последующей термической обработке. В качестве вида интенсивной пластической деформации были выбраны холодная прокатка [18-20] и равноканальное угловое прессование [18]. С помощью термообработки формировали структуры от нанокристаллической до субмикро- и микрокристаллической. Было обнаружено, что с уменьшением размера зерна предел текучести растет быстрее, чем предел переориентации. Например, для сплава Ti-50,26ат.%Ni при уменьшении размера зерна до нанометрового диапазона, предел переориентации возрастает от 100 МПа до 300 МПа, а предел текучести от 600 МПа до 1100 МПа [18]. Это приводит к повышению величины эффекта памяти формы и величины генерируемых напряжений. Так, для эквиаомного никелида титана, максимальная величина полностью восстанавливаемой деформации при нагреве достигает 8%, а максимальная величина генерируемых напряжений – 1400 МПа, что выше, чем в крупнокристаллических сплавах [18, 20]. Кроме этого, при термоциклировании в свободном от напряжений состоянии образцы с меньшим размером зерна демонстрируют более стабильные возврат и накопление деформаций, однако с уменьшением размера зерна ухудшаются усталостные свойства сплава [19].

Глава 2. Цели и методики исследования

2.1 Цели исследования

Анализ данных литературы [7-15,18-20] показал, что для формирования нанокристаллической структуры в сплавах с памятью формы, в частности в сплаве TiNi, используют, в основном, сочетание аморфизации за счет интенсивной пластической деформации с последующей изотермической выдержкой при температурах близких или превышающих температуру кристаллизации. При такой термообработке в сплаве образуются преимущественно равноосные зерна, размер которых зависит от температуры и длительности выдержки. Вместе с тем, возможно создание бимодальной структуры, которая будет сохранять различия в зернах, сформировавшихся при кристаллизации из аморфной фазы или из кристаллических осколков, сохранившихся в сплаве в процессе аморфизации. Известно, что температуры мартенситных переходов зависят от размера зерна [10-14], поэтому в бимодальной структуре зерна различного размера будут испытывать различные мартенситные превращения при различных температурах. Очевидно, что функциональные свойства таких объектов со сложной структурой могут быть особенными и требуют изучения. В связи со сказанным, целью данной работы явилось изучение структуры, мартенситных превращений, механизмов деформации и функциональных свойств нанокристаллического сплава TiNi с бимодальным распределением кристаллических зерен по размерам.

Для достижения цели исследования необходимо было решить следующие задачи:

1. Получить в аморфных образцах сплава TiNi бимодальную нанокристаллическую структуру с различными размерами зерен.
2. Изучить мартенситные превращения в нанокристаллическом сплаве TiNi с различным размером зерна.
3. Изучить функциональные свойства в нанокристаллическом сплаве TiNi с различным размером зерна.

2.2 Объекты и методики исследования

В качестве объектов исследования были выбраны плоские образцы сплава Ti-50,2ат.%Ni (толщина 0,6 мм), которые в исходном состоянии обладали кристаллической структурой. Методом интенсивной пластической деформации (сдвига на 3,5 оборота под давлением 8 ГПа) в образцах была сформирована аморфная структура. Деформацию осуществляли в наковальнях Бриджмена. После деформации сдвигом под давлением толщина образцов составляла 0,1 мм, диаметр образцов – 6 мм.

Для получения образцов с различным размером зерна, аморфные образцы нагревали с постоянной скоростью 10 °С/мин до различных температур, расположенных в интервале температур кристаллизации и выше температуры окончания кристаллизации, и охлаждали парами жидкого азота для прерывания процесса кристаллизации.

Структура образцов была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии в микроскопе JEM 200CX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Для этого был вырезан и подвергнут ионному травлению образец диаметром 3 мм с центром в середине радиуса исходного образца. Распределение зерен по размерам было построено с использованием пакетов Image Expert Pro и Origin.

Мартенситные переходы в образцах с различным размером зерна были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии в калориметре Mettler Toledo 822^e при охлаждении и нагревании образцов размером 2x2 мм в интервале температур от 140 °С до -110 °С со скоростью 10 °С/мин. По калориметрическим кривым определяли энергию и температуры мартенситных превращений. Для определения последовательности фазовых переходов образцы дополнительно термоциклировали в интервале температур неполного прямого мартенситного превращения по методике, описанной в [21].

Для исследования механических и функциональных свойств полученных образцов с различным размером зерна в режиме изгиба была

использована следующая методика. Образец деформировали между плоскопараллельными пластинами в специальной установке (Рис. 10). После этого разгружали, нагревали через интервал температур обратного мартенситного перехода и охлаждали через интервал температур прямого превращения. Затем образец деформировали до большей величины деформации и повторяли цикл до разрушения образца. Первый, второй и четвертый этапы проводили при температуре жидкого азота или при температуре 25 °С.

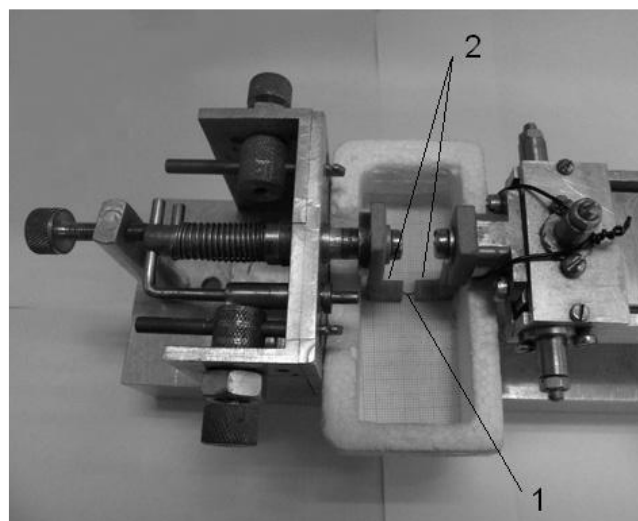


Рис. 10 Установка для изгиба образцов. 1 – образец, 2 – плоскопараллельные пластины.

На каждом этапе профиль образца фотографировали (Рис. 11). Для определения деформации использовали формулу $\varepsilon = \frac{h}{2 \cdot R} \cdot 100\%$, где h – толщина образца, R – радиус вписанной окружности.

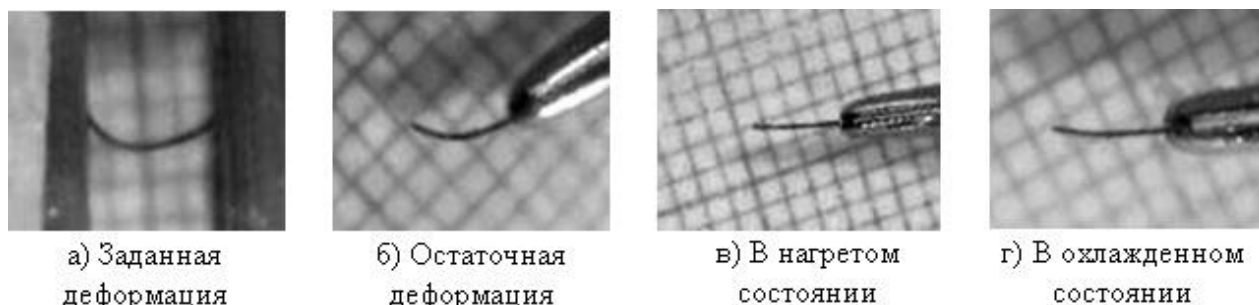


Рис. 11 Профили образца после: а – деформирования, б – разгрузки, в – нагрева до 100 °С, г – охлаждения до температуры 25 °С или -196 °С.

Для того чтобы определить радиус вписанной окружности, профиль образца оцифровывали и аппроксимировали окружностью с помощью пакета Origin (Рис. 12). Величину эффекта памяти формы вычисляли как разность между остаточной деформацией после разгрузки и деформацией в нагретом состоянии. Коэффициент возврата вычисляли по формуле $K = \frac{\varepsilon_{\text{ПФ}}}{\varepsilon_{\text{ост}}} \cdot 100\%$.

Величину эффекта обратимой памяти формы вычисляли как разность между деформациями в нагретом и охлажденном состояниях.

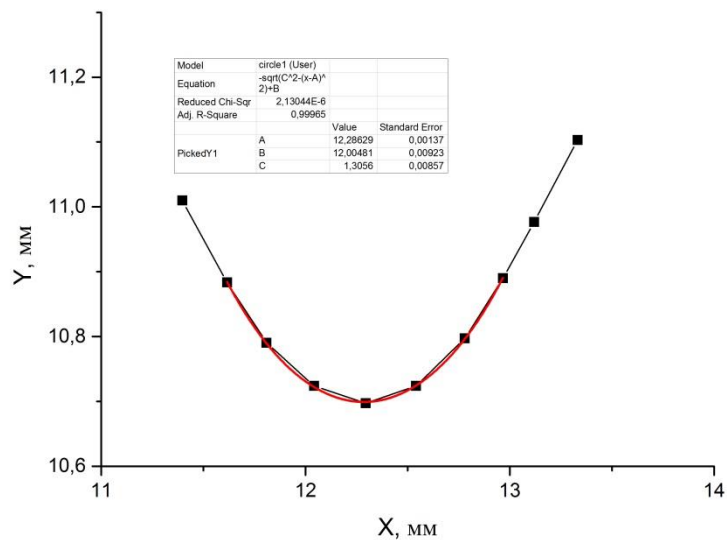


Рис. 12 Оцифровка профиля образца и определение радиуса кривизны в пакете Origin.

Глава 3. Результаты экспериментальных исследований

3.1 Структура сплава TiNi после сдвига под давлением и последующей термообработки

На Рис. 13 представлены фотографии структуры и дифракционные картины образцов, подвергнутых сдвигу под давлением и нагреву до различных температур, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре. На Рис. 13а представлена фотография структуры образца, подвергнутого сдвигу под давлением без последующей термообработки. Дифракционная картина, полученная для этого образца, характерна для аморфных материалов. Значит, сдвиг под давлением 8 ГПа на 3,5 оборота сформировал в образце аморфную структуру. В то же время, на Рисунке 13а видно, что на сером фоне присутствуют белые пятна (отмечены стрелками). Согласно [10], эти пятна обусловлены существованием в аморфной матрице нанокристаллических осколков (кластеров), которые остались в сплаве после аморфизации сдвигом под давлением.

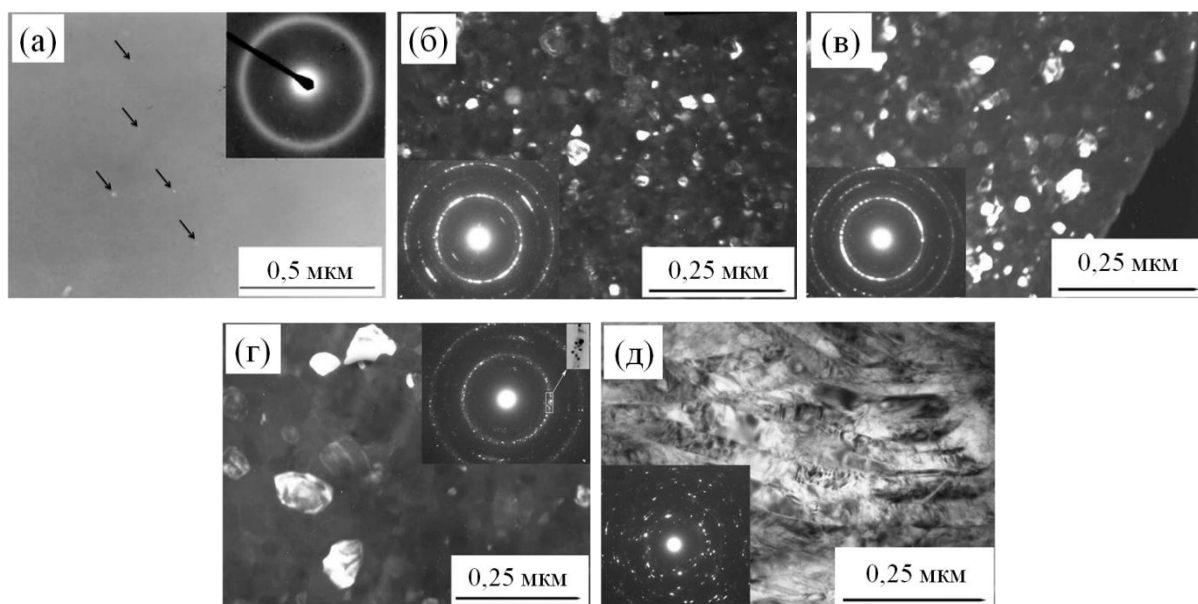


Рис. 13 Фотографии структуры и дифракционные картины образцов, аморфизованных сдвигом под давлением без последующей термообработки (а), и нагретых до температур 359 °С (б), 365 °С (в), 380 °С (г), 550 °С (д), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре. (а, д) – светлое поле, (б-г) – темное поле.

На Рис. 13б и 13в представлены фотографии структуры образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 359 °С и

365 °С. Для удобства обозначим такие образцы О359 и О365 соответственно. Видно, что на фотографиях присутствует большое количество зерен. Анализ дифракционных картин, представленных на рисунках 13б, в, показал, что при комнатной температуре в образцах О359 и О365 присутствуют кубическая В2 фаза и ромбоэдрическая R фаза, тогда как моноклинной В19' фазы при комнатной температуре в них не наблюдается. Похожий результат наблюдался и для образца, нагретого до температуры 354 °С (образец О354), структура которого подобна структуре образца О359.

В то же время, анализ дифракционной картины, представленной на Рис. 13г, показал, что в образце О380, нагретом до 380 °С, при комнатной температуре присутствуют три фазы: В2, R и В19'. Такая же структура обнаружена в образце О415, который был нагрет до температуры 415 °С. На Рис. 13д представлена фотография структуры образца О550, аморфизованного сдвигом под давлением и нагретого до 550 °С, на котором видна пластинчатая структура, характерная для В19' фазы. Анализ дифракционной картины, полученной для этого образца, показал, что при комнатной температуре образец находится в В19' фазе. Данные о фазовом составе образцов, подвергнутых аморфизации сдвигом под давлением и нагреву, представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Влияние температуры нагрева на размер зерна и фазовый состав в образцах, аморфизованных сдвигом под давлением.

| Температура нагрева, °С | 354 | 359 | 365 | 380 | 415 | 550 |
|--|---------|---------|---------|-------------|-------------|-----------|
| Средние размеры зерен, нм | 10 и 20 | 10 и 25 | 20 и 40 | 50 и 80 | 80 и 130 | 270 и 550 |
| Фазовый состав при комнатной температуре | В2, R | В2, R | В2, R | В2, R, В19' | В2, R, В19' | В19' |

Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, были обработаны в программе Image Expert Pro. Это позволило определить размеры зерен в образцах, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до различных температур. По полученным данным были построены распределения зерен по размерам, представленные на Рис.

14. Видно, что у всех образцов распределения зерен по размерам являются бимодальными. В Таблице 1 представлены средние значения для каждой из мод. Повышение температуры нагрева аморфного образца от 354 °С до 380 °С приводит к увеличению средних размеров зерен на несколько десятков нанометров, тогда как увеличение температуры нагрева от 380 °С до 550 °С приводит к увеличению средних размеров зерен на несколько сотен нанометров. Из этого можно заключить, что при нагреве от 380 °С до 550 °С происходит рекристаллизация сплава, что сопровождается интенсивным ростом зерен.

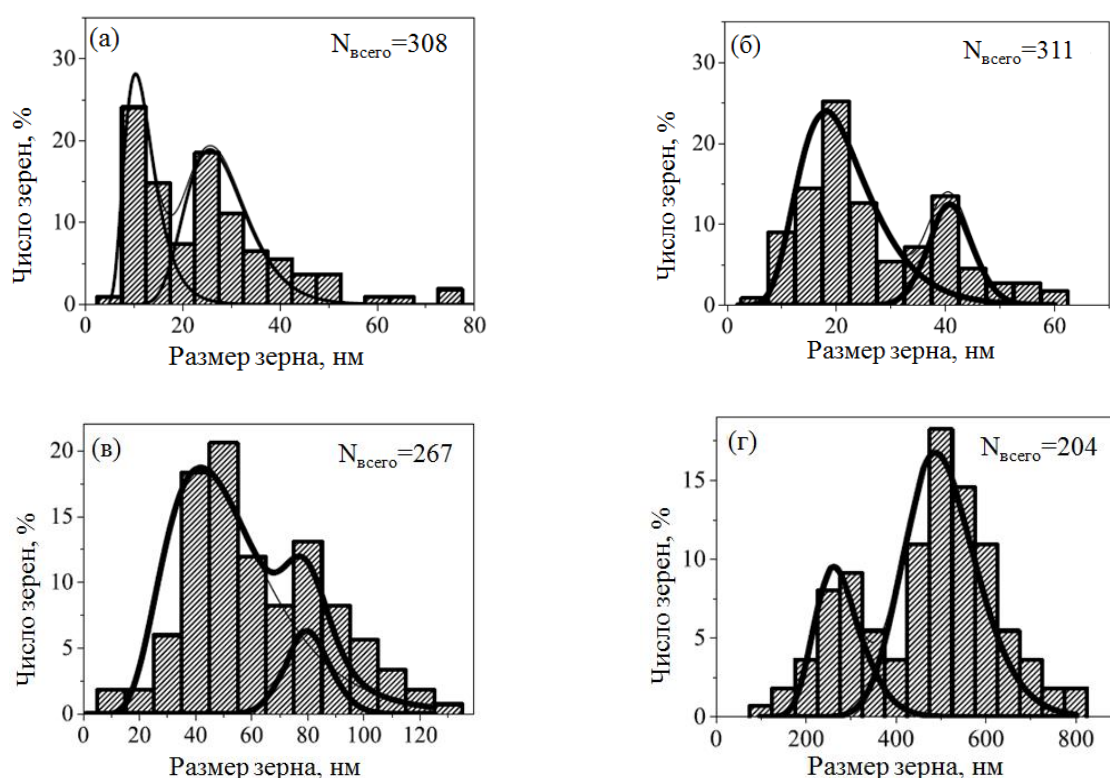


Рис. 14 Распределение зерен по размерам в образцах, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур (а) 359 °С, (б) 365 °С, (в) 380 °С, (г) 550 °С (д).

Таким образом, нагрев образцов, аморфизованных сдвигом под давлением, до разных температур приводит к формированию в сплаве Ti-50,2ат.%Ni нанокристаллической структуры с бимодальным распределением зерен. Повышение температуры нагрева приводит к увеличению среднего размера зерен и изменению фазового состава, наблюдаемого при комнатной температуре.

3.2 Мартенситные превращения в сплаве TiNi, подвергнутом сдвигу под давлением и термообработке

На Рис. 15 представлены калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б) образцов сплава Ti-50,2ат.%Ni, подвергнутых аморфизации и нагреванию до различных температур.

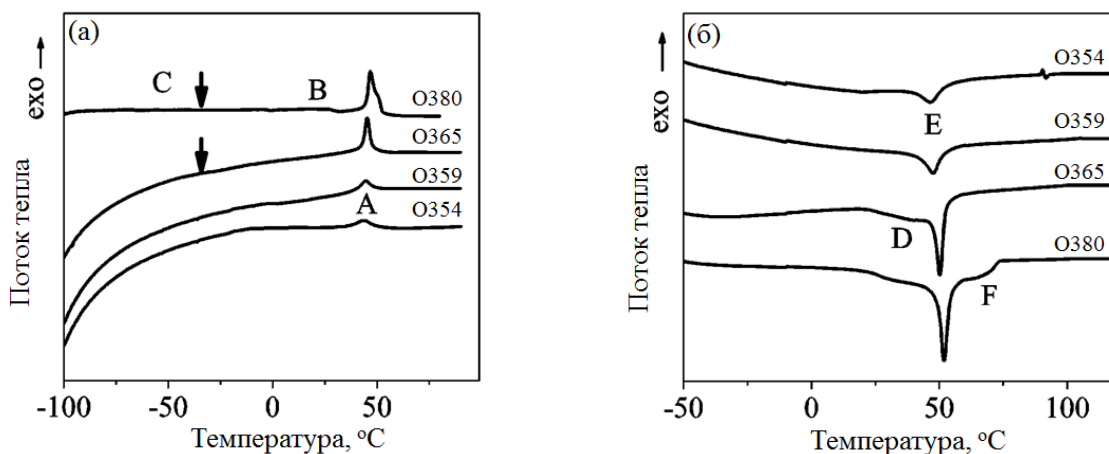


Рис. 15 Калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б) аморфно-кристаллических образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 354 °С, 359 °С, 365 °С и 380 °С.

В образцах O354 и O359 на калориметрических кривых наблюдается только один пик выделения тепла (пик А) при охлаждении и один пик поглощения тепла (пик Е) при нагревании. В то же время, в образце O365 при охлаждении наблюдается один пик выделения тепла (пик А), а при нагревании два пика поглощения тепла (пики Е и D). В образце O380 на калориметрических кривых наблюдается два пика выделения тепла (пики А и В) при охлаждении и три пика поглощения тепла (пики D, Е и F) при нагревании.

Каждый пик выделения тепла соответствует некоторому прямому мартенситному превращению, а каждый пик поглощения тепла соответствует некоторому обратному мартенситному превращению. В Таблице 2 представлены температуры начала и конца этих мартенситных переходов, определенные по калориметрическим кривым. С помощью метода, описанного в [22] было определено, что образцы O354 и O359 испытывают B2→R переход при охлаждении, которому соответствует пик А выделения тепла, и R→B2 переход при нагревании, которому соответствует пик Е

поглощения тепла. В образцах O365 и O380 пики С и D отвечают $B2 \rightarrow B19'$ и $B19' \rightarrow B2$ мартенситным переходам соответственно. И в образце O380 пик В соответствует переходу $R \rightarrow B19'$, а пик F переходу $B19' \rightarrow B2$.

Таблица 2 Зависимость температур и типа мартенситных переходов от температуры нагрева образцов, аморфизованных сдвигом под давлением.

| $T_H, ^\circ\text{C}$ | | 354 | 359 | 365 | 380 | 415 | 550 |
|-------------------------|----------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|-----|
| $R_H^A, ^\circ\text{C}$ | $B2 \rightarrow R$ | 51 | 49 | 48 | 51 | 54 | 57 |
| $R_K^A, ^\circ\text{C}$ | | 36 | 36 | 42 | 44 | 48 | 54 |
| $M_H^B, ^\circ\text{C}$ | $R \rightarrow B19' (I)$ | - | - | - | 30 | 32 | >54 |
| $M_K^B, ^\circ\text{C}$ | | - | - | - | >-30 | >-30 | 49 |
| $M_H^C, ^\circ\text{C}$ | $B2 \rightarrow B19' (II)$ | - | - | <-40 | <-40 | <-40 | >49 |
| $M_K^C, ^\circ\text{C}$ | | - | - | <-100 | <-100 | <-100 | 41 |
| $A_H^D, ^\circ\text{C}$ | $B19' (II) \rightarrow B2$ | - | - | 19 | 19 | 23 | 86 |
| $A_K^D, ^\circ\text{C}$ | | - | - | >46 | >48 | >51 | 92 |
| $A_H^E, ^\circ\text{C}$ | $R \rightarrow B2$ | 38 | 41 | 46 | 48 | 51 | - |
| $A_K^E, ^\circ\text{C}$ | | 53 | 51 | 52 | 54 | 60 | - |
| $A_H^F, ^\circ\text{C}$ | $B19' (I) \rightarrow B2$ | - | - | - | <54 | <60 | 76 |
| $A_K^F, ^\circ\text{C}$ | | - | - | - | 71 | 85 | 88 |

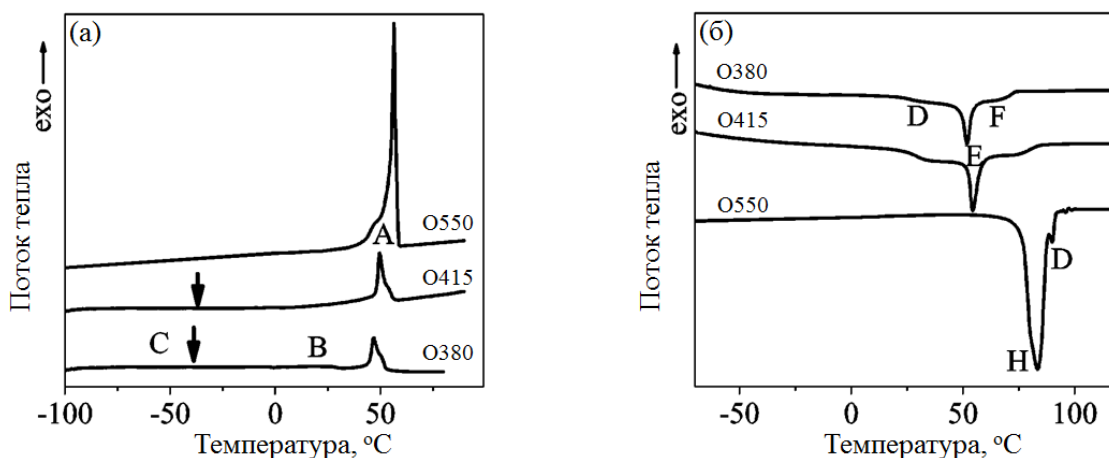


Рис. 16 Калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б) нанокристаллических образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 380 °С, 415 °С и 550 °С.

На Рис. 16 представлены калориметрические кривые, полученные при охлаждении (а) и нагревании (б) нанокристаллических образцов сплава Ti-50,2at.%Ni, подвергнутых аморфизации и нагреванию до температур 380 °С, 415 °С и 550 °С (образцы O380, O415 и O550). Можно заметить, что калориметрические кривые, полученные в образце O415, похожи на кривые, полученные в образце O380. Следовательно, можно заключить, что в образце

О415 последовательность мартенситных превращений при охлаждении и нагревании такая же, как в образце О380. Единственное отличие заключается в том, что в образце О415 температуры мартенситных переходов несколько выше, чем в образце О380. Это может быть обусловлено увеличением размера зерна.

На калориметрических кривых, полученных в образце О550, при охлаждении наблюдаются несколько пиков выделения тепла, температурные интервалы которых перекрываются друг с другом, а при нагревании видны два пика поглощения тепла. По методике, описанной в [22], было установлено, что при охлаждении этот образец испытывает $B2 \rightarrow B19'$ (II) и $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ (I) переходы, при этом вся R фаза переходит в фазу $B19'$. При нагревании реализуются два перехода $B19'$ (I) $\rightarrow B2$ и $B19'$ (II) $\rightarrow B2$.

По данным, представленным в Таблице 2, видно, что практически все температуры переходов увеличиваются с повышением температуры нагрева, т.е. с ростом размеров зерен. Исключение составляют лишь температура R_n $B2 \rightarrow R$ перехода и температура A_k $R \rightarrow B2$ перехода. Эти температуры уменьшаются при увеличении температуры нагрева с 354 до 380 °С и возрастают при увеличении температуры нагрева с 380 до 550 °С.

Таким образом, увеличение размера зерна приводит к изменению температур и последовательностей мартенситных переходов, протекающих в образцах. В зернах со средним размером до 50 нм протекает $B2 \leftrightarrow R$ мартенситный переход, а в зернах, средний размер которых превышает 80 нм, реализуются прямое $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ и обратное $B19' \rightarrow B2$ превращения. Также присутствует и другая группа зерен, претерпевающая $B2 \leftrightarrow B19'$ переход.

3.3 Влияние размера зерна на функционально-механические свойства сплава TiNi, аморфизованного сдвигом под давлением

3.3.1 Функциональные свойства наноструктурированного сплава TiNi после деформирования при температуре -196 °C

Результаты, представленные в пункте 3.2, показали, что мартенситное превращение из B2 фазы в R фазу заканчивается при температуре ниже 36 °C, а превращение из B2 фазы в B19' фазу заканчивается при температуре ниже -100 °C. Для того чтобы исследовать эффект памяти формы, образцы необходимо продеформировать в мартенситном состоянии. Вместе с тем, R и B19' фазы обе являются мартенситными. Деформирование образцов, находящихся в различных фазах, будет осуществляться по различным механизмам и сопровождаться различной деформацией, которая может быть восстановлена при последующем нагревании. Поэтому в данной работе было решено изучить функциональные свойства наноструктурированного сплава TiNi после деформирования при двух температурах: 25 °C, при которой в образце существует R фаза, и -196 °C, при которой в образце присутствует B19' фаза.

На Рис. 17 представлены зависимости величины эффекта памяти формы (а) и коэффициента возврата (б) от остаточной деформации, полученные после деформирования образцов при температуре -196 °C. На рисунке 17а видно, что зависимости величины эффекта памяти формы от остаточной деформации являются линейными. Однако на Рис. 17б видно, что коэффициент возврата равен 100% только в образцах O354-O365. В образцах O380, O415 и O550 коэффициент возврата равен 100% только в том случае, если остаточная деформация не превосходит некоторого значения, величина которого зависит от того, до какой температуры был нагрет аморфный образец в процессе формирования кристаллической структуры. Чем выше температура нагревания аморфного образца, а значит и размер зерна, тем больше величина остаточной деформации, которая может быть полностью восстановлена при нагревании. Так, в образце O380 это значение составляет

0,8%, а в образце O550 – 1,9%. Если остаточная деформация превосходит эти значения, то коэффициент возврата становится меньше 100%.

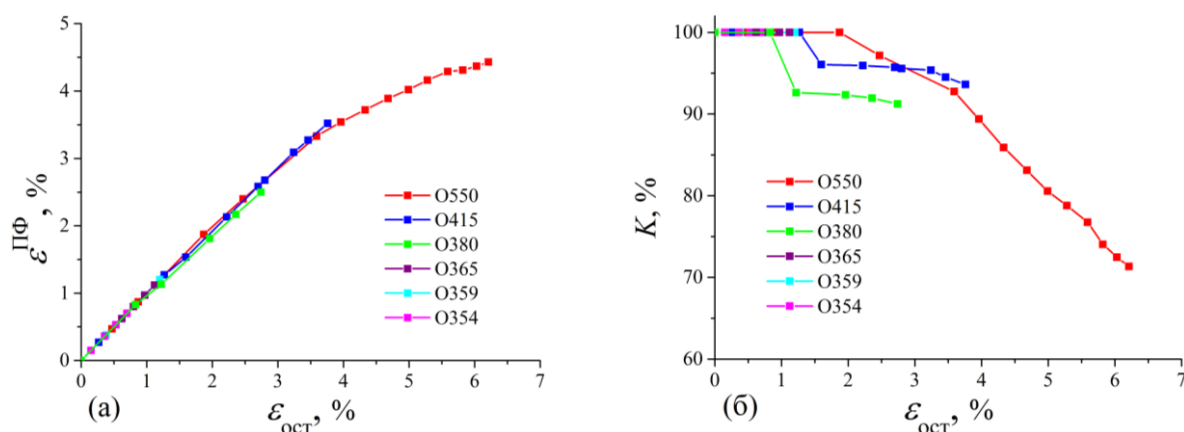


Рис. 17 Зависимости величины эффекта памяти формы (а) и коэффициента возврата (б) от остаточной деформации, полученные для образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 354 °С, 359 °С, 365 °С, 380 °С, 415 °С и 550 °С. Температура предварительного деформирования -196 °С.

Образцы O354, O359 и O365 полностью восстанавливают предварительную деформацию, значит, они вплоть до разрушения деформируются только за счет механизмов накопления обратимой деформации. К этим механизмам относятся механизм переориентации и механизм наведения мартенсита. По данным, представленным в пункте 3.2, образцы O354 и O359 испытывают только $B2 \leftrightarrow R$ переход, то есть эти образцы содержат только мартенситную R фазу при температуре деформирования, следовательно, они деформируются за счет переориентации R фазы. Образец O365 по данным, представленным в пункте 3.2, содержит и R фазу, и B19' фазу. Это говорит о том, что он может деформироваться за счет переориентации обеих мартенситных фаз, так и за счет наведения B19' фазы [15]. Однако величина обратимой деформации не превосходит 1,5 %, что однозначно указывает на то, что этот образец деформировался только за счет переориентации R мартенсита.

Образцы O380-O550 при температуре -196 °С до определенного значения остаточной деформации также деформируются только за счет механизмов накопления обратимой деформации. Образцы O380 и O415 при температуре -196 °С содержат и R фазу, и B19' фазу, значит, они могут деформироваться за счет переориентации обеих мартенситных фаз и

наведения В19' фазы. Поскольку величина обратимой деформации существенно превосходит 1,5%, то это указывает на то, что остаточная деформация в процессе предварительного деформирования была накоплена за счет наведения В19' фазы, поскольку переориентация R мартенсита не может дать обратимую деформацию более 1,5 %. Образец О550 при температуре -196 °С полностью находится в мартенситной В19' фазе, значит, он деформируется только за счет переориентации этой фазы. При дальнейшем увеличении остаточной деформации в образцах О380-О550 появляется необратимая деформация, то есть начинают реализовываться механизмы накопления пластической деформации.

На Рис. 18 представлена зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от остаточной деформации, полученная после деформирования образцов при температуре -196 °С. Величина эффекта обратимой памяти формы в образцах О354, О359 и О365 равна 0% вплоть до разрушения образцов, т.е. в образцах со средним размером зерна менее 40 нм, эффект обратимой памяти формы не наблюдается после деформирования при температуре -196 °С. Это связано с тем, что в образцах в процессе деформирования не накапливается необратимая деформация, а значит, отсутствуют ориентированные напряжения, необходимые для инициирования эффекта обратимой памяти формы.

Полученные результаты показали, что для реализации эффекта обратимой памяти формы в образцах О380, О415 и О550 необходимо, чтобы величина остаточной деформации превосходила некоторое пороговое значение, которое зависит от температуры, до которой был нагрет аморфный образец. Так, это значение равно 1,2% в образце О380 и 4,7% в образце О550, то есть оно возрастает с увеличением температуры нагрева. Если остаточная деформация превышает пороговое значение, в образцах проявляется эффект обратимой памяти формы. С увеличением остаточной деформации величина эффекта обратимой памяти формы возрастает. При этом лучше всего эффект проявляется в образце О380, в котором максимальная величина обратимой

деформации составляет 0,32%. В образце О550 это значение составляет всего 0,06%. Минимальная остаточная деформация, необходимая для инициирования эффекта обратимой памяти формы, превышает остаточную деформацию, при которой образцы О380, О415 и О550 начинают накапливать пластическую деформацию.

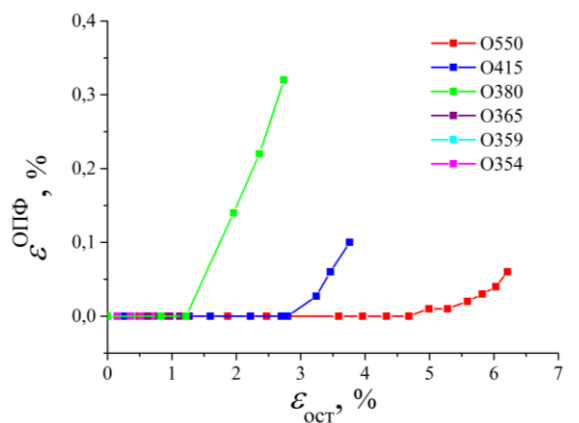


Рис. 18 Зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от остаточной деформации, полученная для образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 354 °С, 359 °С, 365 °С, 380 °С, 415 °С и 550 °С. Температура предварительного деформирования -196 °С.

Таким образом, после предварительного деформирования при температуре -196 °С образцы О354-О365 демонстрируют полное восстановление формы в процессе нагрева и не проявляют эффекта обратимой памяти формы при последующем термоциклировании. Образцы О380-О550 после деформирования при температуре -196 °С до определенных пороговых значений остаточной деформации также полностью восстанавливают форму при нагревании и не демонстрируют эффекта обратимой памяти формы в процессе охлаждения. В то же время, при дальнейшем возрастании остаточной деформации в нанокристаллических образцах появляется необратимая деформация, а также начинает проявляться эффект обратимой памяти формы. При этом пороговые значения остаточной деформации для эффекта обратимой памяти формы превышают пороговые значения остаточной деформации для появления необратимой деформации.

3.3.2 Функциональные свойства наноструктурированного сплава TiNi после деформирования при температуре 25 °С

На Рис. 19 представлены зависимости величины эффекта памяти формы (а) и коэффициента возврата (б) от остаточной деформации, полученные после деформирования образцов при температуре 25 °С. Главное отличие от результатов, представленных в разделе 3.3.1, заключается в том, что в образцах О354, О359 и О365 коэффициент возврата не равен 100% ни при каких значениях остаточной деформации, следовательно, в этих образцах необратимая деформация накапливается даже при малых значениях остаточной деформации. Образцы О380-О550, демонстрируют такое же поведение, как и после деформирования при температуре -196 °С.

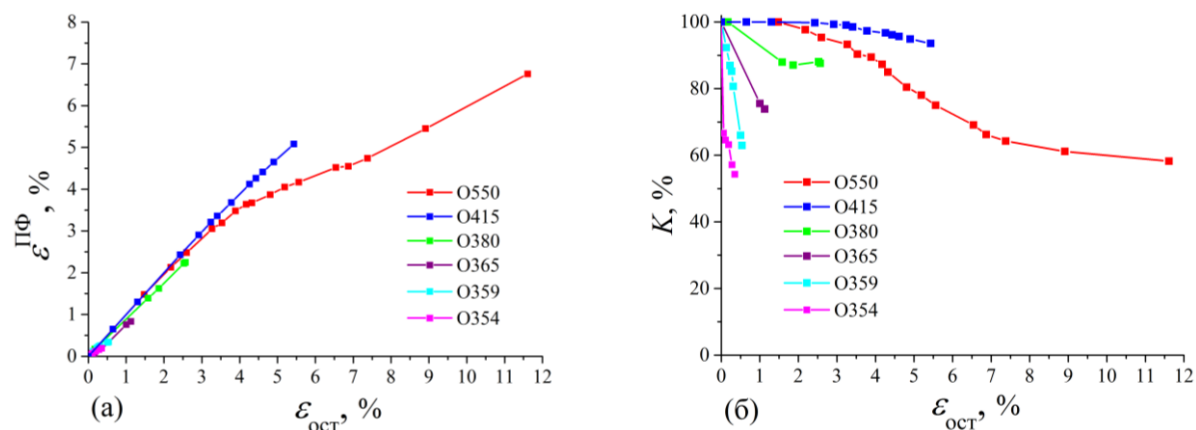


Рис. 19 Зависимости величины эффекта памяти формы (а) и коэффициента возврата (б) от остаточной деформации, полученные для образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 354 °С, 359 °С, 365 °С, 380 °С, 415 °С и 550 °С. Температура предварительного деформирования 25 °С.

На Рис. 20 представлена зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от остаточной деформации, полученная после деформирования образцов при температуре 25 °С. Видно, что при остаточной деформации меньше порогового значения эффект обратимой памяти формы не проявляется. Величина порогового значения зависит температуры нагрева аморфных образцов и оказывается минимальной 0,2% в образце О354 и максимальной 4,8% в образце О550. Если остаточная деформация превосходит пороговое значение, то в образцах проявляется эффект обратимой памяти формы. Чем больше остаточная деформация, тем больше величина эффекта обратимой памяти формы. Так, в образце О354

максимальное значение эффекта обратимой памяти формы составило 0,08%, а в образце O550 – 0,6%.

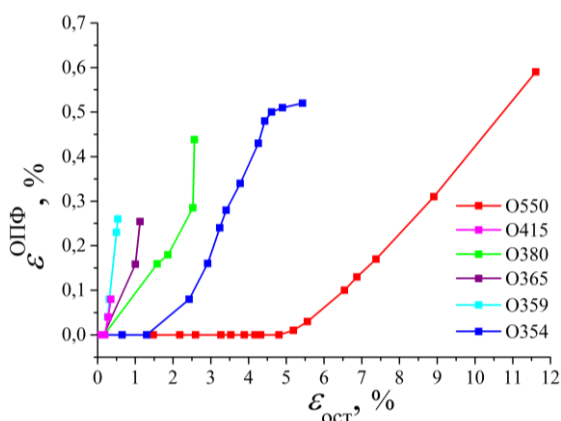


Рис. 20 Зависимость величины эффекта обратимой памяти формы от остаточной деформации, полученная для образцов, аморфизованных сдвигом под давлением и нагретых до температур 354 °С, 359 °С, 365 °С, 380 °С, 415 °С и 550 °С. Температура предварительного деформирования 25 °С.

Как и после деформирования при температуре -196 °С, минимальная остаточная деформация, необходимая для инициирования эффекта обратимой памяти формы, превышает остаточную деформацию, при которой образцы начинают накапливать пластическую деформацию. То есть, и после деформирования при температуре 25 °С для появления эффекта обратимой памяти формы необходимо, чтобы величина необратимой деформации, а вместе с ней и ориентированные напряжения, превысили некоторые пороговые значения.

Таким образом, после предварительного деформирования при температуре 25 °С, образцы O354, O359 и O365 накапливают необратимую деформацию даже при небольших значениях остаточной деформации. Образцы O380, O415 и O550 накапливают необратимую деформацию только при значениях остаточной деформации больше пороговых, как и после деформирования при температуре -196 °С. При значениях остаточной деформации меньше пороговых, образцы O380, O415 и O550 полностью восстанавливают деформацию в процессе нагрева. В отличие от образцов, предварительно деформированных при температуре -196 °С, в образцах, деформированных при температуре 25 °С, эффект обратимой памяти формы проявляется во всех образцах.

3.3.3 Влияние температуры деформирования на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в наноструктурированном сплаве TiNi

На Рис. 21 представлены зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации, полученные в образце О354. Видно, что коэффициент возврата, полученный после деформации при температуре 25 °С, значительно меньше коэффициента возврата, полученного после деформации при температуре -196 °С. В то же время, только после деформирования при комнатной температуре наблюдается проявление эффекта обратимой памяти формы. Это значит, что повышение температуры способствует развитию пластической деформации, которая генерирует внутренние ориентированные напряжения, тем самым повышая эффект обратимой памяти формы и ухудшая проявление эффекта памяти формы в образце О354. В образцах О359 и О365 получены похожие результаты.

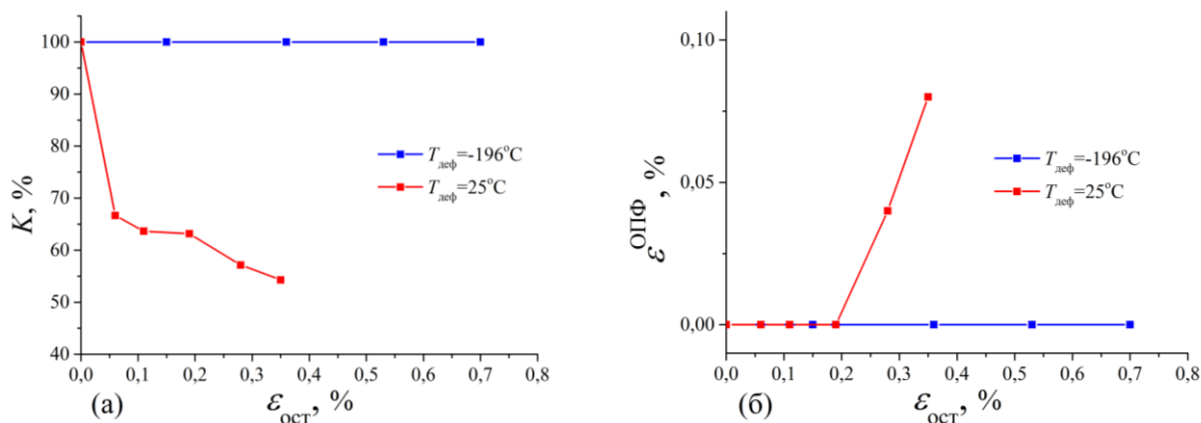


Рис. 21 Зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации в образце О354, полученные после деформирования при температурах -196 и 25 °С.

На Рис. 22 представлены зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации, полученные в образце О380 после деформирования при температурах -196 и 25 °С. Видно, что зависимости коэффициента возврата и величины эффекта обратимой памяти формы, полученные при разных температурах, похожи между собой, но коэффициент возврата несколько выше после деформирования при -196 °С, а величина обратимой памяти формы выше

после деформирования при 25 °С. Значит, повышение температуры деформирования образца О380 способствует развитию в нем пластической деформации, ухудшает проявление эффекта памяти формы и улучшает проявление эффекта обратимой памяти формы, также как это происходит в образцах О354, О359 и О365. Однако, в образце О380 влияние температуры деформирования не столь значительно, как в образцах О354, О359 и О365.

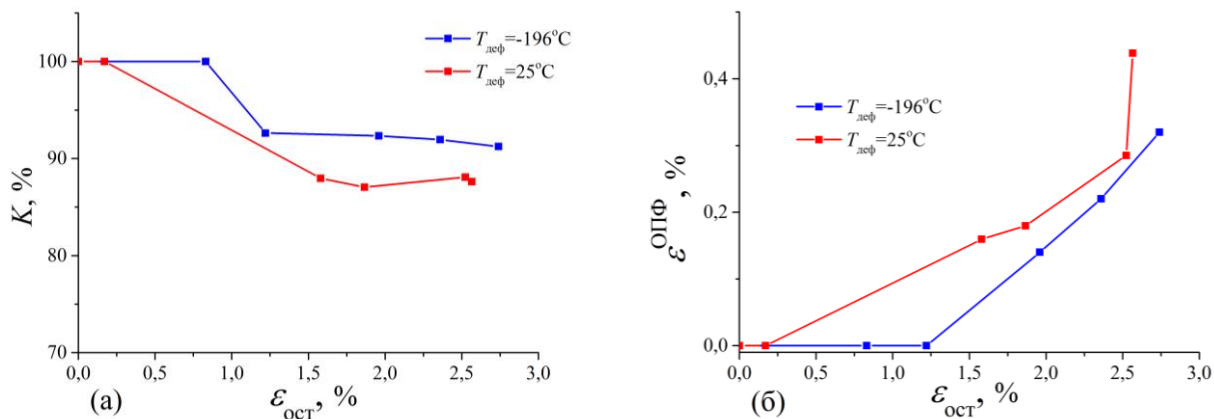


Рис. 22 Зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации в образце О380, полученные после деформирования при температурах -196 и 25 °С.

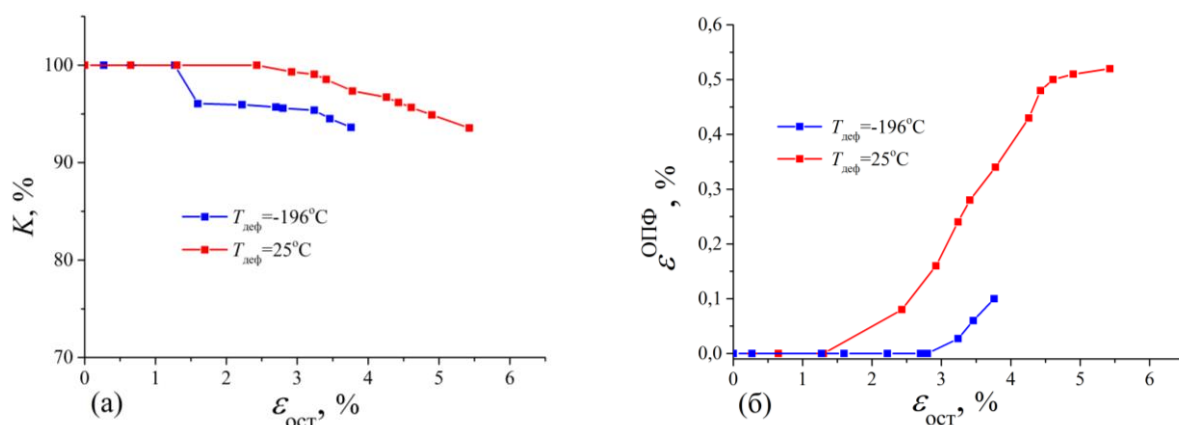


Рис. 23 Зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации в образце О415, полученные после деформирования при температурах -196 и 25 °С.

В образце О415 температура деформирования влияет на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы несколько иным образом (Рис. 23). В образце О415 коэффициент возврата, полученный после деформирования при температуре 25 °С выше, чем коэффициент возврата, полученный после деформирования при температуре -196 °С. Увеличение эффекта обратимой памяти формы, а также увеличение максимального значения остаточной деформации с повышением температуры деформирования позволяют

предположить, что увеличение температуры деформирования способствует развитию пластической деформации. Однако тогда остается не ясным, почему величина эффекта памяти формы с повышением температуры деформирования также возрастает. Данный факт требует дальнейшего исследования.

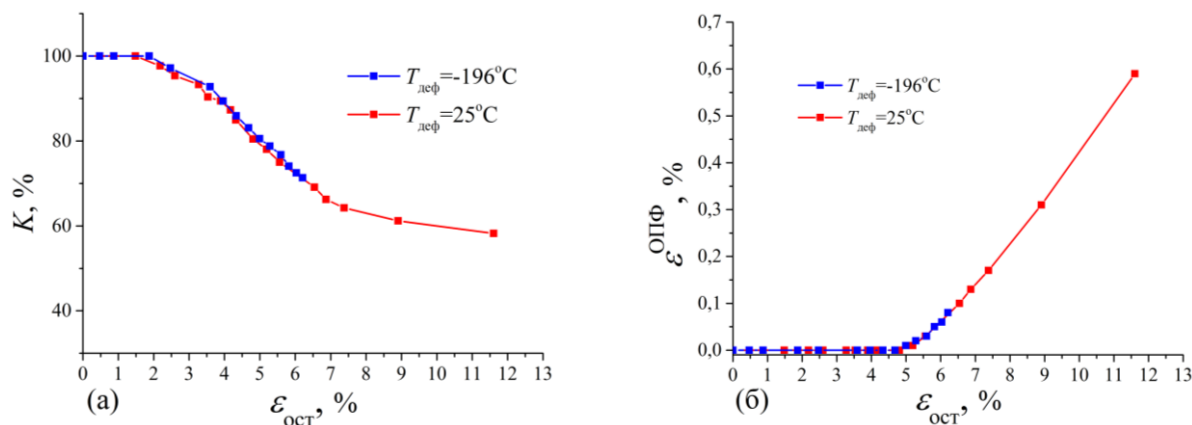


Рис. 24 Зависимости коэффициента возврата (а) и эффекта обратимой памяти формы (б) от остаточной деформации в образце О550, полученные после деформирования при температурах -196 и 25°C .

В отличие от образцов О354-О415, эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в образце О550 практически не зависят от температуры деформирования (Рис. 24). Это связано с тем, что фазовый состав и механизмы деформирования образца О550 при температурах -196 и 25°C совпадают.

Таким образом, увеличение температуры деформирования способствует развитию пластической деформации. При этом в образцах О354-О380 повышение температуры деформирования приводит к ухудшению эффекта памяти формы. Однако в образце О415 величина эффекта памяти формы с увеличением температуры деформирования повышается. Величина эффекта обратимой памяти формы и в образцах О354-О380, и в образце О415 возрастает с увеличением температуры деформирования.

3.3.4 Влияние размера зерна на эффекты памяти формы и обратимой памяти формы в наноструктурированном сплаве TiNi

На Рис. 25 представлены зависимости коэффициента возврата от среднего размера зерна второй моды, полученные в образцах, предварительно деформированных при температурах $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Средние размеры зерен для образцов О354, О359, О365 О380, О415 и О550 равны 20, 25, 40, 80, 130 и 500 нм соответственно (см. таблицу 1). На рисунке 25а видно, что в образцах, деформированных при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, увеличение размера зерна в интервале от 20 до 80 нм не влияет на коэффициент возврата. Дальнейшее увеличение размера зерна приводит к повышению коэффициента возврата, если остаточная деформация не превосходит 2%. При остаточной деформации, равной 3,5%, увеличение размера зерна от 130 до 500 нм приводит к понижению коэффициента возврата.

В образцах, деформированных при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, как видно на Рис. 25б, увеличение размера зерна приводит к повышению коэффициента возврата, если остаточная деформация не превосходит 1%. В противном случае, зависимость коэффициента возврата от размера зерна оказывается немонотонной, и максимум наблюдается при размере зерна 130 нм, который формируется при нагревании аморфных образцов до температуры $415\text{ }^{\circ}\text{C}$.

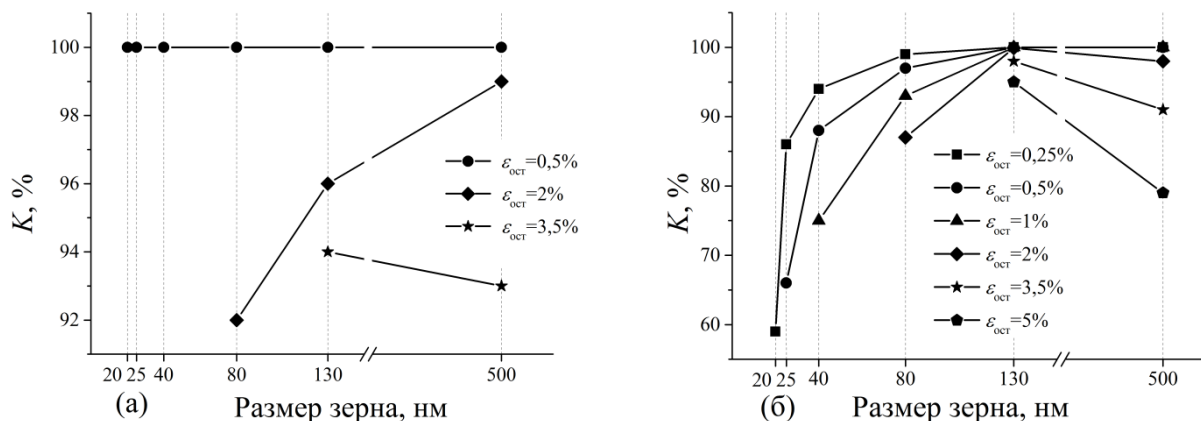


Рис. 25 Зависимости коэффициента возврата от среднего размера зерна второй моды для разных значений остаточной деформации, полученные после деформирования при температурах $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Увеличение размера зерна, которое происходит при нагревании образца от 415 до 550 °С, способствует развитию дислокационного скольжения за счет понижения предела текучести, как это отмечено в [18]. При деформировании в образцах с крупным размером зерна накапливается необратимая пластическая деформация, которая не восстанавливается при нагревании, поэтому коэффициент возврата уменьшается. Таким образом, результаты, представленные на рисунке 25б показывают, что наилучший эффект памяти формы наблюдается в образце с размером зерна около 100 нм.

На Рис. 26 представлены зависимости величины эффекта обратимой памяти формы от среднего размера зерна, полученные в образцах, предварительно деформированных при температурах -196 °С (а) и 25 °С (б). На рисунке 26а видно, что в образцах, деформированных при температуре -196 °С увеличение размера зерна от 20 до 40 нм не влияет на эффект обратимой памяти формы. Рост зерна от 40 до 80 нм приводит к появлению эффекта обратимой памяти формы, и значение этого эффекта оказывается максимальным в образце с размером зерна 80 нм. Дальнейшее увеличение размера зерна приводит к понижению величины эффекта обратимой памяти формы. В образцах, деформированных при температуре 25 °С, величина эффекта обратимой памяти формы убывает с увеличением размера зерна.

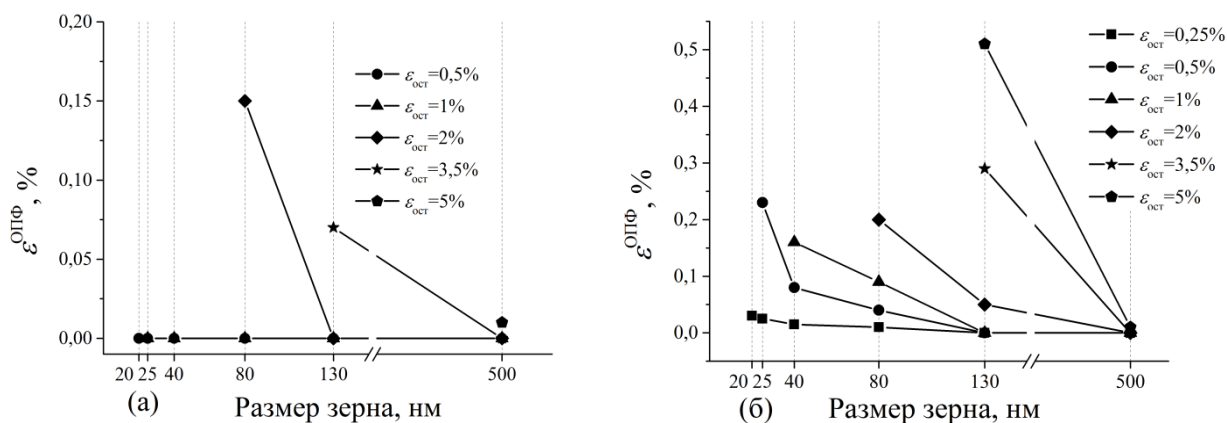


Рис. 26 Зависимости величины эффекта обратимой памяти формы от среднего размера зерна второй моды для разных значений остаточной деформации, полученные после деформирования при температурах -196 °С (а) и 25 °С (б).

В [6] показано, что в крупнозернистых материалах объемная доля границ зерен на несколько порядков меньше объемной доли кристаллической

фазы, тогда как в нанокристаллических материалах объемная доля границ зерен может быть равна объемной доли кристаллической фазы или даже превышать ее. Границы зерен могут служить местами возникновения ориентированных напряжений, поэтому, вероятно, уменьшение величины эффекта обратимой памяти формы с ростом зерен связано с уменьшением объемной доли границ зерен.

Таким образом, увеличение размера зерна от 20 до 80 нм приводит к тому, что в образцах, деформированных при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, коэффициент возврата не меняется, а в образцах, деформированных при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, коэффициент возврата увеличивается. Увеличение размера зерна от 80 до 130 нм приводит к повышению коэффициента возврата и, соответственно, величины обратимой деформации. Рост зерен от 130 до 500 нм приводит к понижению коэффициента возврата, начиная с некоторого значения остаточной деформации, что связано с интенсификацией процессов дислокационного скольжения, которое имеет место в рекристаллизованных зернах. Величина эффекта обратимой памяти формы с ростом размера зерна уменьшается.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Кристаллические зерна, сформировавшиеся при нагревании аморфного сплава TiNi из аморфной фаз или из кристаллических осколков, претерпевают различные термоупругие мартенситные превращения при охлаждении и нагревании. Зерна, появившиеся из аморфной фазы, испытывают $B2 \rightarrow R$ или $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ переходы в зависимости от размера зерна, а зерна, возникшие из кристаллических осколков – $B2 \rightarrow B19'$ переход.

2. Сплав TiNi со средним размером зерна менее 80 нм деформируется за счет переориентации мартенситных кристаллов R фазы при низких температурах деформирования, когда развитие пластической деформации в кристаллической фазе подавлено. В этом случае вся остаточная деформация восстанавливается при последующем нагреве, а эффект обратимой памяти формы не проявляется. Увеличение температуры деформирования приводит к тому, что наряду с переориентацией кристаллов R фазы, происходит пластическое деформирования образцов. В этом случае, восстановление деформации при нагревании является неполным и часть деформации не восстанавливается. Это способствует возникновению в сплаве ориентированных внутренних напряжений, которые стимулируют эффект обратимой памяти формы при последующем термоциклировании образцов.

3. Сплав TiNi со средним размером зерна более 80 нм при любых температурах испытания неупруго деформируется на начальном этапе за счет обратимых механизмов деформации (переориентации R мартенсита и наведении $R \rightarrow B19'$ перехода) до тех пор, пока остаточная деформация не превысит некоторое пороговое значения. Дальнейшее деформирование образца осуществляется как за счет обратимых механизмов, так и за счет дислокационного скольжения. Если остаточная деформация не превышает порогового значения, то восстановление деформации при последующем нагреве является совершенным, а эффект обратимой памяти формы не наблюдается. Если остаточная деформация превышает пороговое значение,

то восстановление деформации при нагревании оказывается неполным, и при последующих термоциклах в образцах проявляется эффект обратимой памяти формы.

4. С увеличением температуры деформирования возрастает вклад деформации, обусловленной дислокационным скольжением, в полную неупругую деформацию материала, что приводит к уменьшению коэффициента восстановления деформации при первом нагреве и стимулирует проявление эффекта обратимой памяти формы.

5. Максимальные значения эффекта памяти формы и обратимой памяти формы достигаются в том случае, если средний размер зерен составляет 80 и 130 нм. Поэтому можно полагать, что такая структура является оптимальной и способствует проявлению наилучших функциональных свойств за счет оптимального сочетания доли малых и крупных зерен, плотности межзеренных границ.

Список использованной литературы

- [1] Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. // Под ред. Фунакубо Х.: пер. с японского. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
- [2] Лихачев В. А., Кузьмин С. Л., Каменцева З. П. Эффект памяти формы. // Л.: Издательство Ленинградского университета, 1987. – 216 с.
- [3] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч.1. Структура, фазовые превращения и свойства. // Под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: Уро РАН, 2006. – 439 с.
- [4] Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: Fundamental, Modeling and Applications. // Montreal: ETS Publ., 2003. – 851 p.
- [5] Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50 – P. 511-678.
- [6] Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. // М.: Физматлит, 2012. – 316 с.
- [7] Jiang S., Tang M., Zhao Y., Hu L., Zhang Y., Liang Y. Crystallization of amorphous NiTi shape memory alloy fabricated by severe plastic deformation. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – V. 24 – P. 1758-1765.
- [8] Gunderov D., Kuranova N., Lukyanov A., Makarov V., Prokofiev E., Pushin A. Structure and properties of ageing and nonageing alloys $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ and $Ti_{50.2}Ni_{49.8}$ subjected to high pressure torsion. // Reviews on Advanced Material Science. – 2010. – V. 25 – P. 58-66.
- [9] Inaekyan K., Brailovski V., Prokoshkin S., Korotitskiy A., Glezer A.. Characterization of amorphous and nanocrystalline Ti-Ni-based shape memory alloys. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 473 – P. 71-78.
- [10] Waitz T., Kazykhanov V., Karnthaler H.P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM. // Acta Materialia. – 2004. – V. 52 – P. 137-147

- [11] Waitz T., Karnthaler H.P. Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix. // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52 – P. 5461-5469
- [12] Waitz T., Antretter T., Fischer F.D., Simha N.K., Karnthaler H.P. Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins. // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2007. – V. 55 – P. 419-444.
- [13] Waitz T., Antretter T., Fischer F.D., Karnthaler H.P. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. // *Material Science and Technology*. – 2008. – V. 24 – P. 934-940.
- [14] Shi X., Cui L., Jiang D., Yu C., Guo F., Yu M., Ren Y., Liu Y.. Grain size effect on the R-phase transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys. // *Journal of Material Science*. – 2014. – V. 49 – P. 4643-4647.
- [15] Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Kilmametov A., Pushin A., Valiev R. Mechanical properties and martensitic transformations in nanocrystalline $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy produced by high-pressure torsion. // *Material Science and Engineering A*. – 2009. – V. 503 – P. 75-77.
- [16] Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications. // *Progress in Materials Science*. – 2008. – V. 53 – P. 893-979.
- [17] Peterlechner M., Waitz T., Karnthaler H.P. Nanocrystallization of NiTi shape memory alloys made amorphous by high-pressure torsion. // *Scripta Materialia*. – 2008. – V. 59 – P. 566-569.
- [18] Khmelevskaya I., Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Demers V., Gurtovaya I., Korotitskiy A., Dobatkin S. Functional Properties of Ti-Ni-Based Shape Memory Alloys. // *Advanced in Science and Technology*. – 2008. – V. 59 – P. 156-161.
- [19] Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Demers V. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti–Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509 – P. 2066-2075.

[20] Prokoshkin S.D., Brailovskii V., Khmelevskaya I.Yu., Dobatkin S.V., Inaekyan K.É., Turilina V.Yu., Demers V., Tat'yanin E.V. Creation of substructure and nanostructure in thermomechanical treatment and control of functional properties of Ti – Ni alloys with shape memory effect. // Metal Science and Heat Treatment. – 2005. – V. 47 – P. 182-187.

[21] Resnina N., Belyaev S. Multi-stage martensitic transformations induced by repeated thermal cycling of equiatomic TiNi alloy. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 486 – P. 304-308.

[22] Resnina N., Belyaev S., Zeldovich V., Pilyugin V., Frolova N., Glazova D. Variations in martensitic transformation parameters due to grains evolution during post-deformation heating of Ti-50.2 at.% Ni alloy amorphized by HPT // Thermochimica Acta. – 2016. – V. 627 – P. 20-30.